

⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑯ Offenlegungsschrift
⑯ DE 3545577 A1

⑯ Int. Cl. 4:

D 06 P 5/02
D 06 P 1/52

⑯ Aktenzeichen: P 35 45 577.2
⑯ Anmeldetag: 21. 12. 85
⑯ Offenlegungstag: 2. 7. 87

Behördeneingang

⑯ Anmelder:

Hoechst AG, 6230 Frankfurt, DE

⑯ Erfinder:

Maier, Hans-Peter, Dr., 6231 Sulzbach, DE; Pfeiffer, Gerhard, Dr., 6232 Bad Soden, DE

⑯ Verfahren zur Herstellung von pigmentierten und hydrophobierten Fasermaterialien und Flächengebilden

Das Färben oder Bedrucken mit Pigmenten und anschließendes Hydrophobieren von Warenbahnen für Zeltplanen, Markisen usw. erfolgte bisher in getrennten Stufen mit Zwischentrocknen und -fixieren nach der Pigmentfärbung, weil bei einem naß-auf-naß-Auftrag der Hydrophobierung mit einem Foulard die nicht fixierte Färbung ausläuft, die Kontinuität des Pigmentbinders infolge des Eindrückens der Hydrophobierung gestört wird und die kationische Einstellung der Hydrophobiermittel bei Vermischung mit den anionischen Pigmentbindern die Klotzflotte unbrauchbar machen können. Erfindungsgemäß lässt sich ein naß-auf-naß-Auftrag unter Einsparung der Zwischentrocknung und -fixierung ohne die genannten Nachteile durchführen, wenn die Hydrophobierungsflotte dosiert und weitgehend verquetschungsfrei auf die vorgefärbte oder bedruckte Warenbahn aufgetragen wird und anschließend getrocknet und durch Trockenhitze fixiert wird.

DE 3545577 A1

DE 3545577 A1

Patentanspruch

1. Verfahren zum Fixieren eines oder mehrerer Pigmente und/oder eines oder mehrerer wasserunlöslicher Farbstoffe auf einem Fasermaterial oder Flächengebilde und Hydrophobieren des Fasermaterials bzw. des Flächengebildes unter Verwendung einer Klotzflotte oder Druckpaste und jeweils einer Hydrophobierungsflotte, wobei die Klotzflotte bzw. Druckpaste das betreffende Pigment oder den wasserunlöslichen Farbstoff oder eine gegebenenfalls wasserunlösliche Vorstufe, die spätestens beim Fixieren das Pigment bzw. den wasserunlöslichen Farbstoff ergibt, sowie eine wäßrige Dispersion oder wäßrige Lösung eines härtbaren Kunstharzes oder Kunstharzvorprodukts, das bei erhöhter Temperatur unter saure Bedingungen ausgehärtet wird, enthält, dadurch gekennzeichnet, daß man die Klotzflotte oder Druckpaste auf das Fasermaterial oder Flächengebilde aufbringt, anschließend ohne vorherige Trocknung und Fixierung die Hydrophobierungsflotte in dosierter Menge weitgehend verquetschungsfrei aufträgt sowie trocknet und durch Trockenhitze fixiert.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß durch Trockenhitze bei 140—180°C während 5—2 Minuten fixiert wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Klotzflotte oder Druckpaste eine potentiell sauer reagierende Substanz enthält, die beim Fixieren die erforderlichen sauren Bedingungen für die Aushärtung des Kunstharzes oder Kunstharzvorprodukts gewährleistet.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Klotzflotte oder Druckpaste eine wäßrige Lösung eines härtbaren Kunstharzes enthält, das die Mischung eines durch Polykondensation einer aliphatischen oder aromatischen zwei- oder mehrbasigen Carbonsäure mit einem Polyetherdiol und anschließender Umsetzung mit aliphatischen oder aromatischen Epoxidharzen erhältlichen Kunstharzes mit einem nicht plastifizierten Melaminharz enthält.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das härtbare Kunstharz aus der Mischung eines durch Umsetzung von Adipinsäure mit Polyethylenglykol 3000 und Bisphenol-A-Diglycidether hergestellten Kunstharzes mit einem nicht plastifizierten Melaminharz besteht.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydrophobierungsflotte eine wäßrige, zirkoniumsalzhaltige Paraffinemulsion ist.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Klotzflotte zum Färben oder die Druckpaste ebenso wie die Hydrophobierungsflotte dosiert und weitgehend verquetschungsfrei aufgebracht wird.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man mit der Klotzflotte oder Druckpaste einseitig färbt, nach dem Auftragen der Hydrophobierungsflotte trocknet, die Warenbahn wendet und die vorgängigen Verfahrensschritte, vorzugsweise mit anderen Färbungen oder anderem Druckmuster wiederholt und anschließend durch Trockenhitze fixiert.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydrophobierungsflotte und/oder die Klotzflotte zum Färben mit Hilfe eines Minimalauftraggerätes dosiert und weitgehend verquetschungsfrei aufgetragen wird.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9 zum Pigmentieren von Schwergewebe aus nativer oder regenerierter Zellulose, acetylierter Zellulose, Polyamid-, Polyester-, Polyacrylnitril- oder Polyvinylalkoholfasern oder Mischungen der genannten Materialien.

Beschreibung

45 Die vorliegende Erfindung betrifft das Hydrophobieren von Fasermaterialien und Flächengebildern unmittelbar nach dem Färben und/oder Bedrucken mit Pigmenten oder Farbstoffen, die spätestens beim Fixieren wasserunlöslich werden, und härtbaren Kunstharzen beziehungsweise Kunstharzvorprodukten.

Es ist bekannt, daß sich Pigmente auf Fasermaterialien und Flächengebildern echt fixieren lassen, wenn man sie aus Druckpasten oder Klotzflotten zusammen mit solchen Substanzen auf die zu bedruckenden oder zu färbenden Substrate aufbringt, die durch chemische Reaktionen in wasserunlösliche Filme überführt werden können.

50 Gewebe, die als gefärbte und/oder bedruckte Artikel besonders hohe Licht- und Wetter-Echtheitswerte aufweisen müssen, werden vorzugsweise mit licht- und wetterbeständigen Bindersystem und ausgewählten Pigment-Farbstoffen gefärbt und/oder bedruckt, da diese Arbeitsweise den Vorzug bietet, für alle Fasersubstrate und deren Mischungen geeignet zu sein.

55 Bei den obengenannten filmbildenden Substanzen handelt es sich um Polymerisations-, Polykondensations- oder Polyadditions-Produkte, die als Bindersysteme in Form wäßriger Dispersionen oder wasserlöslicher Substanzen vorliegen können.

Schwergewebe, die nach dem obengenannten Verfahren gefärbt und/oder bedruckt werden, müssen für die Verwendung als Zeltplanen, Markisen, Champingartikel usw. wasserabweisend ausgerüstet werden.

60 Eine einbadige, mit dem Färben erfolgende Hydrophobierung ist aus zweierlei Gründen nicht möglich. Einmal würde das zur Hydrophobierung dienende Paraffin, das in Form einer Emulsion appliziert wird, in den Bindersfilm mit eingebaut werden und so dessen Kontinuität empfindlich stören, was Echtheitsverluste zur Folge hätte; zum anderen würde die kationische Einstellung derartiger Hydrophobierungsmittel unweigerlich zu erheblichen Komplikationen mit den anionischen Binder-Systemen und Pigment-Präparationen führen: Die Klotzflotte könnte ausfallen und völlig unbrauchbar werden.

65 Der notwendige Arbeitsablauf stellt sich somit bisher wie folgt dar: Pigmentfärben beziehungsweise -drucken, trocknen, fixieren, gegebenenfalls Zwischenwäsche und erneut trocken sowie hydrophobieren auf dem Foulard, trocknen und fixieren.

Das naß-in-naß-Arbeiten ohne zwischendurch erfolgendes Trocknen und Fixieren ist mit der bisher üblichen Auftragsmethode nicht praktikabel, da in diesem Fall bei der Hydrophobierung auf dem Foulard die nicht fixierte Färbung beziehungsweise der nicht fixierte Druck ausläuft. Außerdem wird das Hydrophobierungsmittel durch die starke Verquetschung bei der Foulardpassage in das Gewebe gepreßt, was den Aufbau des Binderfilms stört.

Zweck und Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein naß-in-naß-Verfahren bereitzustellen, das die vorgenannten Nachteile nicht besitzt und die erwähnte Zwischentrocknung und -fixierung einspart.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zum Fixieren eines oder mehrerer Pigmente und/oder mehrerer wasserunlöslicher Farbstoffe auf einem Fasermaterial oder Flächengebilde und Hydrophobieren des Fasermaterials bzw. des Flächengebildes unter Verwendung einer Klotzflotte oder Druckpaste und jeweils einer Hydrophobierungsflotte, wobei die Klotzflotte bzw. Druckpaste das betreffende Pigment oder den wasserunlöslichen Farbstoff oder eine gegebenenfalls wasserlösliche Vorstufe, die spätestens beim Fixieren das Pigment bzw. den wasserunlöslichen Farbstoff ergibt, sowie eine wäßrige Dispersion oder wäßrige Lösung eines härtbaren Kunstharzes oder Kunstharzvorprodukts, das bei erhöhter Temperatur unter sauren Bedingungen ausgehärtet wird, enthält, dadurch gekennzeichnet, daß man die Klotzflotte oder Druckpaste auf das Fasermaterial oder Flächengebilde aufbringt, anschließend ohne vorherige Trocknung und Fixierung die Hydrophobierungsflotte in dosierter Menge weitgehend verquetschungsfrei aufträgt sowie trocknet und durch Trockenhitze fixiert.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann im ersten Schritt das Aufbringen einer pigmenthaltigen Klotzflotte in üblicher Weise auf einem Foulard erfolgen, wobei das Fasermaterial oder Flächengebilde stark abgequetscht wird. Im Falle eines gewünschten Pigmentdrucks werden anstelle der Färbung mit dem Foulard eine oder mehrere pigmenthaltige Druckpasten mit einer der üblichen Techniken aufgebracht. Ohne die bisher erforderliche Zwischentrocknung wird dann die Hydrophobierungsflotte dosiert und gleichmäßig aufgetragen, wobei eine Verquetschung der Hydrophobierungsflotte mit dem Material der Warenbahn und dem vorgängig aufgetragenen Material weitgehend vermieden werden muß.

Bevorzugt wird eine konzentrierte, homogene Hydrophobierungsflotte eingesetzt.

Das erfindungsgemäße dosierte Auftragen der Hydrophobierungsflotte gelingt in einfacher Weise nach der sogenannten Minimalauftrag-Technik. Geräte für den Minimalauftrag sind in der DE-A1-29 11 166, der DE-A1-10 33 478 und der EP-B1-00 47 484 beschrieben. Die Minimalauftraggeräte sind auf Basis einer Pflatschmaschine aufgebaut, die zusätzlich an der mit Klotzflotte benetzten Foulardwalze vor der Quetschfuge mit einer einstellbaren Rakel ausgestattet ist. Die Rakel kann als Flach- oder als Rundrakel gefertigt sein, wobei die Berührungsfläche der Rakel zur Foulardwalze bevorzugt periodisch mit Aussparungen versehen ist. Die Rakel erlaubt eine gleichmäßige Dosierung des Flottenauftrags bei gleichzeitig reduziertem Flottenauftrag. Die Menge an Flottenauftrag richtet sich nach dem jeweiligen Material und dem gewünschten Hydrophobierungsgrad. Die gerade benötigte Menge an Flottenauftrag für den jeweiligen Hydrophobierungsgrad läßt sich mit Hilfe der Rakel einstellen und wird praktisch ohne Überschuß an das Fasermaterial oder Flächengebilde herangeführt. Bei dem bisher üblichen Foulard wird an der Quetschfuge unter hohem Andruck überschüssig herangeführte Klotzflotte von der Warenbahn gepreßt. Im Falle der Minimalauftrag-Technik ist dies nicht erforderlich, weil kein Überschuß an Klotzflotte an die Warenbahn herangeführt wird. Auf diese Weise läßt sich der Andruck der Foulardwalzen an der Quetschfuge so einstellen, daß keine oder keine nennenswerte Verquetschung der Hydrophobierungsflotte mit dem Material der Warenbahn, insbesondere mit dem vorgängig aufgebrachten Material, das ein härtbares Kunstharz oder Kunstharzvorprodukt für den Aufbau des Binderfilms enthält, eintritt.

Überraschenderweise gelingt es bei Anwendung der Minimalauftrag-Technik eine wäßrige Hydrophobierungsflotte auf die vorgängig mit wäßriger Klotzflotte geklotzte oder mit Druckpaste bedruckte Warenbahn naß-auf-naß aufzubringen, ohne daß die nicht fixierte Färbung oder der nicht fixierte Druck ausläuft. Vielmehr genügt es, die Warenbahn einmal zu trocknen und das Pigment gemeinsam mit dem Material zur Hydrophobierung durch Anwendung von Trockenhitze zu fixieren.

Es ist nach einer bevorzugten Arbeitsweise auch möglich, mit zwei Minimalauftraggeräten und einer gegebenenfalls etwas verdickten Färbeflotte zu arbeiten, wobei mit Hilfe des ersten Geräts die Färbeflotte und mit der zweiten Maschine die Hydrophobierung appliziert werden. Auf diese Weise kann man gegebenenfalls eine einseitige Färbung und Hydrophobierung durchführen, wodurch sich die Möglichkeit ergibt, die andere Substratseite in einem anderen Farbton einzufärben und zu hydrophobieren. Derartige "double-face-Artikel" sind von großen Interesse zum Beispiel für Markisen.

In dem erfindungsgemäßen Verfahren werden zugleich mit den Pigmenten für Färbung oder Druck härtbare Kunstharze oder deren Vorprodukte als filmbildende Substanzen aufgebracht, die unter den zur Anwendung kommenden Fixierbedingungen sowohl mit sich selbst als auch mit dem textilen Substrat vernetzen und dadurch das Pigment auf dem Substrat fixieren.

Geeignete filmbildende Substanzen enthalten beispielsweise im wäßrigen Medium dispergierte Copolymerisate, die durch Suspensions- oder Emulsionspolymerisation von vernetzenden Komponenten mit Comonomeren hergestellt werden. Vernetzende Komponente kann dabei beispielsweise N-substituiertes Acryl- oder Methacrylsäureamid, wobei die Amidgruppen durch Methylol-, Methylolalkyläther- oder Methylolestergruppen substituiert sind, oder N-Acryloyl-N'-formyl-methyleindiamin sein. Geeignete Comonomere sind eine Vielzahl von organischen Verbindungen, die mindestens eine olefinische, polymersierbare Doppelbindung im Molekül enthalten. Beispiele für solche Comonomere sind Acrylsäureester, Methacrylsäureester, Styrol und dessen Derivate, Vinylester, Vinyläther, Vinylidenchlorid, Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylamid, Methacrylamid, ferner Diolefine, wie Butadiene und Analoga.

Im Copolymerisat vorhandene Carboxylgruppen können ganz oder teilweise in Form des Ammoniumsalzes vorliegen.

Die Herstellung von Pigmentbindern auf der Basis von Polymerisationsdispersionen oder -emulsionen ist

bekannt und sind beispielsweise in DE-OS 15 19 529 (US-Patent 33 49 054), DE-OS 16 19 661 (GB-Patent 12 09 333), DE-OS 22 51 922 (US-Patent 39 66 689) und DE-PS 17 19 395 (GB-Patent 12 10 056) beschrieben.

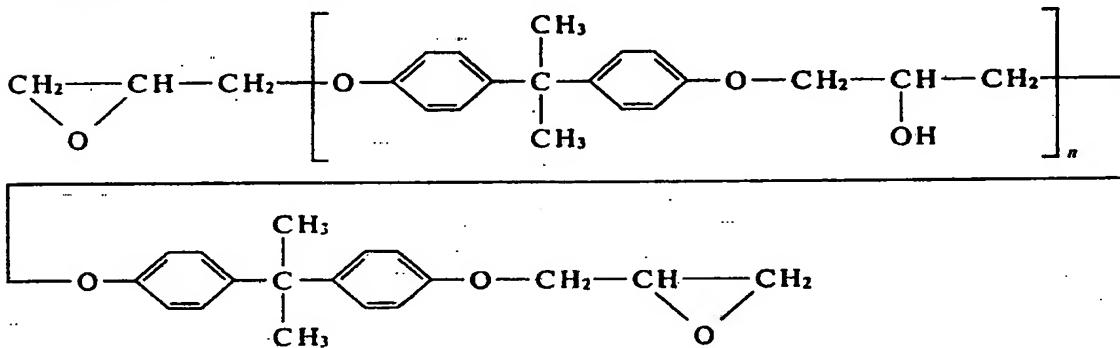
Hinweise auf geeignete Pigmentbinder für das Färben und den Druck finden sich auch in Ullmann's Enzyklopädie der technischen Chemie, 3. Auflage, Band 17 (1966), Seite 138, 139 sowie in H. Warson: The Applications of Synthetic Resin Emulsions, London 1972, Seiten 603 und 713–719.

Eine wichtige Rolle für die Erzielung eines guten Hydrophobiereffekts spielen die chemische Struktur der Bindersysteme und die Art und Menge der für ihre Herstellung verwendeten Dispergiertmittel. Bei den meisten Binder-Systemen muß zur Erzielung eines hydrophobierbaren Films der Färbeflotte oder Druckpasta zusätzlich zum Binder ein Vernetzer (Fixierer) in Form von Methyolmelaminverbindungen zugesetzt werden.

Wesentliche Vorteile für die spätere Hydrophobierung von Pigmentfarben und -drucken bieten Bindersysteme, die in wässriger Lösung (nicht als Dispersion) vorliegen und die daher keine Dispergiertmittel enthalten.

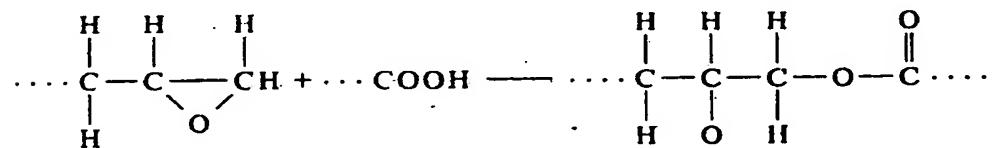
Besonders geeignete wasserlösliche Bindersysteme zum Fixieren von Pigmenten auf Fasermaterialien und Flächengebilden wurden in der Deutschen Patentanmeldung P 34 38 639.4 vorgeschlagen.

Diese Bindemittelsysteme enthalten die wässrige Lösung eines durch Polykondensation einer aliphatischen oder aromatischen zwei- oder mehrbasigen Carbonsäure mit einem Polyetherdiol und anschließender Umsetzung mit einem aliphatischen oder aromatischen Epoxidharz erhaltenen Kunstharses und als zusätzlichen Vernetzer (Fixierer) die wässrige Lösung eines nicht plastifizierten Melaminharzes. Das bevorzugt als Bindemittel für die Pigmente verwendete Kunsthars wird in sich bekannter Weise hergestellt und durch Umsetzung einer Dicarbonsäure wie Bernsteinsäure oder Phthalsäure, insbesondere Adipinsäure, oder deren Anhydride mit Polydiolen, beispielsweise Polyetherglykol mit einem Molekulargewicht von 600 bis 6000 – z. B. Polyethylenglykol oder Polypropylenglykol – vorzugsweise Polyethylenglykol 3000, wobei zunächst eine Verbindung mit Halbestergruppen erhalten wird, und anschließende Umsetzung bis zu einer Säurezahl von weniger als 5, vorzugsweise unter 2, mit einem Epoxidharz der folgenden Strukturformel:



wobei $n = 0-10$, vorzugsweise 0–1 bedeutet.

Die endständigen Epoxidgruppen reagieren mit den Carboxylgruppen obiger Halbester unter Bildung einer Esterbindung und einer Hydroxylgruppe wie folgt:



so daß im Molekül verteilt die Hydroxylgruppen für die Vernetzung mit Melaminharzen frei sind.

Von besonderer Bedeutung im Rahmen des vorliegenden Verfahrens ist ein Bindersystem, das sich durch Umsetzung von Adipinsäure mit Polyethylenglykol 3000 und flüssigem Bisphenoldiglycidylether (Bisphenol-A-Diglycidether) herstellen läßt.

Die mit dem wasserlöslichen Bindersystem angesetzten Färbeflotten enthalten den gelösten Binder und das nicht plastifizierte Melaminharz als Vernetzer (Fixierer) im Verhältnis von vorzugsweise etwa 3 : 1, wobei sich die Menge der Kombination nach der Menge des in der Klotzflotte enthaltenen Pigments richtet.

Wird das wasserlösliche Bindersystem für den Pigmentdruck eingesetzt, so enthält es zusätzlich ein benzinfreies Verdickungsmittel. Vorzugsweise wird als synthetisches Verdickungsmittel ein Polymerisationsprodukt auf Acrylsäure-Basis in Form der Ammoniumsalze eingesetzt. Derartige Verdickungsmittel sind auch als Zusatz für Färbeflotten zu empfehlen, die nach der Minimalauftrag-Technik auf die Warenbahn aufgebracht werden.

Die mit den oben erwähnten Bindersystem (in Dispersion oder wässriger Lösung vorliegend) angesetzten Färbeflotten oder Druckpастen enthalten gegebenenfalls als Härtungskatalysatoren potentiell sauer reagierende Substanzen, wie zum Beispiel Ammoniumnitrat, Diammoniumphosphat, Ammoniumoxalat, -acetat, -fluorid, -rhodanid, -chlorid, Weinsäurediethylester und dergleichen. Die Vernetzung erfolgt nach dem Auftragen der Hydrophobierungsflotte und gegebenenfalls Trocknen durch Trockenhitze zweckmäßig bei Temperaturen zwischen 140 und 220°C, vorzugsweise bei 150–180°C während 5–2 Minuten. Für den Pigmentdruck werden als Druckverdickung vorzugsweise wässrige synthetische Verdickungsmittel zum Beispiel auf Basis polymerer Acrylsäuren in Form der Ammoniumsalze eingesetzt, die gleichzeitig als Härtungskatalysatoren fungieren.

Als Pigmente und wasserunlösliche Farbstoffe für das erfundungsgemäße Verfahren eignen sich die bekannten

Pigment-Farbstoffe anorganischen oder organischen Ursprungs. Beispielsweise sind genannt: Titandioxid, Eisenoxidhydrate, Metallpulver, wie zum Beispiel Aluminium- oder Bronzepulver, ferner Ruß; Ultramarinblau und andere oxidische oder sulfidische anorganische Pigmente, ferner organische Pigmente wie Azopigmente, chinoide und indigoide Kupenfarbstoffe, Phthalocyaninfarbstoffe, Bisoxazinfarbstoffe, Perylenetracarbonsäurefarbstoffe und Chinacridonfarbstoffe, wie sie zum Beispiel in den US-Patentschriften 28 44 484, 28 44 581 und 28 44 485 erläutert sind. Unter Azopigmente sollen Azofarbstoffe verstanden werden, die durch Kupplung der Diazo- bzw. Tetrazoverbindungen von Aminen ohne wasserlöslich machende Gruppen mit den in der Pigmentchemie übliche Kupplungskomponenten erhalten werden. Als Kupplungskomponenten kommen beispielsweise in Betracht: Naphthole, Oxynaphthoësäurearylide, Pyrazolone, Acetessigsäurearylide und dergleichen. Enthalten diese Farbstoffe Sulfonsäure- oder Carbonsäuregruppen, so können sie in Form der mit Erdalkalisalzen hergestellten Farblacke zum Einsatz gelangen. Ferner sind geeignet wasserlösliche Schwefelfarbstoffe, die in Form der Salze ihrer Thiosulfosäure vorliegen und beim Fixieren wasserunlöslich werden, sowie feindispersierte Schwefelfarbstoffe, ferner Dispersionsfarbstoffe, deren chemische Konstitution den Nitramin-, Mono- und Disazo-, Anthrachinon-, Styrol- sowie Oxanthen- und Dioxanthenfarbstoffen entspricht.

Die Hydrophobierungsflotte ist bevorzugt eine wäßrige Wachs-Paraffin-Emulsion, die Metallsalze, beispielsweise des Aluminiums oder Zirkoniums enthält. Insbesondere wird eine zirkoniumsalzhaltige wäßrige Paraffin-Emulsion eingesetzt. Die eingesetzten Hydrophobierungsmitte sind als solche bekannt.

Als zu färbendes oder zu bedruckendes Material kommen nach dem vorliegenden Verfahren Fasermaterialien und Flächengebilde, wie Gewebe, Gewirke, Faservliese und dergl. in Betracht, beispielsweise auf Basis nativer oder regenerierter Cellulose, acetylierter Cellulose, Wolle, Seide oder vollsynthetischer Fasern, wie z. B. Polyamid-, Polyester-, Polyacrylnitril-, Polyvinylalkoholfasern und deren Mischungen, ferner Glasfasern oder Asbest. Die Färbungen und Drucke können auch auf anderen Flächengebilden, wie Papier, Pappe oder Folien aller Art hergestellt werden.

Als Fasermaterialien und Flächengebilde, kommen insbesondere Schwergewebe aus nativer und regenerierter Zellulose, acetylierter Zellulose oder vollsynthetischen Fasern wie zum Beispiel Polyamid-, Polyester-, Polyacrylnitril- und Polyvinylalkohol-Fasern und deren Mischungen, in Frage.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren erübrigt sich eine Zwischentrocknung und Zwischenfixierung der Pigmentfärbung oder des Pigmentdrucks sowie gegebenenfalls ein Waschvorgang und erneutes Trocknen nach der Zwischenfixierung. Außerdem ermöglicht die Arbeitsweise mit Minimalauftrag-Technik erhebliche Energieeinsparungen wegen der verhältnismäßig geringen Wassermengen, die beim Trocknen verdampft werden müssen.

Obwohl die Hydrophobierflotte naß-auf-naß auf die gefärbte oder bedruckte Warenbahn aufgebracht wird, läuft die unfixierte Färbung bzw. der unfixierte Druck nicht aus. Es ist weiterhin überraschend, daß bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eine kationische Hydrophobierungsflotte naß-auf-naß auf eine Warenbahn mit anionischen Binder-Systemen aufgetragen werden kann und trotzdem gleichmäßig pigmentierte und hydrophobierte Ware mit guten Echtheiten erhalten wird. Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorteilhaft unter Verwendung der Bindersysteme aus wasserlöslichem Binder und wasserlöslichem Vernetzer durchgeführt. Die bereits erwähnten Komponenten des wasserlöslichen Bindersystems sind lagerbeständig und nicht toxisch und können von Foulardwalzen, Filmdruckschablonen, Rouleauxdruckwalzen, Mitläufern und Druckdecken durch einfaches Spülen mit Wasser restlos entfernt werden. Sie ergeben nach dem Fixierungsprozeß Färbungen bzw. Drucke von sehr guten Echtheitseigenschaften und weichem Griff. Hervorzuheben ist ferner, daß Schwergewebe, die mit dem wasserlöslichen Bindemittelsystem gefärbt wurden, effizienter hydrophobiert werden können als bei Verwendung der üblichen Pigment-Binder in Dispersionen, da der wasserlösliche Binder keine die Hydrophobierung störenden Dispergiermittel enthält.

In den folgenden Beispielen beziehen sich die Prozentangaben auf das Gewicht, wenn keine andere Definition angegeben ist. Die Flottenaufnahme (naß auf trocken) oder zusätzliche Flottenaufnahme (naß auf naß) ist das in Prozent angegebene Verhältnis der Flüssigkeitsmenge (in Liter gerechnet) an Färbe- oder Hydrophobierungsflotte, die nach dem Auftrag auf der Ware verbleibt, zu dem Gewicht der Ware (in kg gerechnet) vor dem Auftrag der jeweiligen Flotte.

Beispiel 1

Ein Baumwollschwergewebe wird auf einem Foulard bei 60% Flottenaufnahme mit folgender Klotzflotte geklotzt:

50 g/l einer 32%igen wäßrigen Dispersion von Kupferphthalocyanin
200 g/l einer 37%igen wäßrigen Dispersion eines Mischpolymerisates aus 89% Ethylacrylat und 11% N-Methylolacrylamid

100 g/l einer 65%igen wäßrigen Lösung von methylveräthertem Hexamethylolmelamin

20 g/l einer 25%igen wäßrigen Lösung eines Polymerisationsproduktes auf Acrylsäure-Basis als Antimigrermittel

30 g/l einer 33%igen wäßrigen Lösung von Diammoniumphosphat.

Nach dem Foulardieren wird die geklotzte Ware ohne Zwischentrocknung über ein Minimalauftraggerät geführt, mit dem eine wäßrige, zirkoniumsalzhaltige Paraffin-Emulsion mit ca. 53% wirksamer Substanz aufgebracht wird. Der naß-in-naß-Auftrag mit dem Minimalauftraggerät erbringt eine weitere Flottenaufnahme von 40%. Anschließend wird bei 80°C getrocknet und während 5 Minuten bei 150°C fixiert. Man erhält eine blaue Färbung, die sehr gute Echtheiten und Hydrophobierungswerte zeigt.

Beispiel 2

Schwergewebe aus Polyester/Baumwolle wird auf einem Foulard mit einer Flotte der folgenden Zusammensetzung bei 65% Flottenaufnahme geklotzt:

50 g/l einer 46%igen wäßrigen Dispersion von chloriertem Kupferphthalocyanin
200 g/l einer 40%igen wäßrigen Lösung des Umsetzproduktes aus Adipinsäure, Polyethylenglykol 3000 und Bisphenyldiglycidylether (Binderlösung), die wie weiter unten beschrieben hergestellt worden ist.

60 g/l einer 60%igen wäßrigen Lösung eines nicht plastifizierten Melaminharzes (Hexamethylether des Hexamethylolmelamins)

200 g/l einer 25%igen wäßrigen Lösung eines Polymerisationsproduktes auf Acrylsäure-Basis als Antimigrermittel und

30 g/l einer 33%igen wäßrigen Lösung von Diammoniumphosphat.

Nach dem Foulardieren wird die Ware ohne Zwischentrocknung mit Hilfe eines Minimalauftraggerätes durch Aufbringen einer wäßrigen Flotte von 200 g/l einer wäßrigen, zirkoniumsalzhaltigen Paraffinemulsion mit ca. 35% wirksamer Substanz bei einer zusätzlichen Flottenaufnahme von 40% hydrophobiert. Anschließend wird bei 80°C getrocknet und während 2 Minuten bei 170°C fixiert. Man erhält eine grüne Färbung, die hervorragende Echtheits- und Hydrophobierungswerte aufweist.

Das als Bindemittel fungierende Umsetzungsprodukt aus Adipinsäure, Polyethylenglykol 3000 und Bisphenyldiglycidylether wird folgendermaßen hergestellt:

Eine Schmelze aus

75 Gewichtsteilen Polyethylenglykol (Molekulargewicht ca. 3000) und

5 Gewichtsteilen Adipinsäure

wird bei ca. 170°C unter Vakuum auf eine Säurezahl von 35 verestert.

Nach Zugabe von

10 Gewichtsteilen Bisphenyldiglycidylether (Molekulargewicht ca. 400, Epoxid-Wert ca. 0,54)

hält man unter Normaldruck auf ca. 130°C, bis die Säurezahl unter 2 gesunken ist.

Die Viskosität einer Probe, 1 : 1 mit Wasser verdünnt, beträgt dann ca. 1000 mPa · s.

Nach Zusatz von

134 Gewichtsteilen Wasser

erhält man eine ca. 40 gewichtsprozentige Bindemittellösung.

Beispiel 3

Ein Baumwollschwergewebe wird mit Hilfe eines Minimalauftraggerätes mit folgender Flotte einseitig gefärbt:

50 g/l einer 42%igen wäßrigen Dispersion von 5,5'-Dichlor-7,7'-dimethyl-thioindigo

200 g/l der in Beispiel 2 angegebenen Binderlösung

60 g/l einer 60%igen wäßrigen Lösung eines nicht plastifizierten Melaminharzes (Hexamethylether des Hexamethylolmelamins).

20 g/l des in Beispiel 2 angegebenen Antimigrermittel und

30 g/l einer 33%igen wäßrigen Lösung von Diammoniumphosphat.

Der Flottenauftrag beträgt 40% des Waren gewichts. Anschließend wird die Ware über eine Siebtrommel mit Vakuum-Anschluß geführt, wobei die Flotte durch das Gewebe gesaugt wird. Dabei resultiert eine gleichmäßige Färbung der Gewebeober- und -unterseite. Ohne Zwischentrocknung wird dann mit Hilfe eines zweiten Minimalauftraggerätes bei einer Flottenaufnahme von weiteren 35% mit der in Beispiel 2 beschriebenen und in gleicher Menge angewandten Paraffinemulsion hydrophobiert.

Anschließend wird bei ca. 90°C getrocknet und während 4 Minuten bei 160°C fixiert. Man erhält eine rotviolette Färbung mit ausgezeichneten Echtheits- und Hydrophobierungswerten.

Eine Variante dieses Beispiels besteht darin, daß man die Warenbahn zunächst analog mit Hilfe eines Minimalauftraggeräts einseitig anfärbt, dann aber nicht über eine Vakuum-Siebtrommel führt, sondern ohne Zwischentrocknung mit einem zweiten Minimalauftraggerät die Hydrophobierung aufbringt. Durch diese Arbeitsweise erhält man eine einseitig gefärbte und hydrophobierte Warenbahn, die auf einem Spannrahmen mit Nadelführung oder in einem Infrarostrahl-Gerät getrocknet wird. Nach dem Wenden der Warenbahn besteht durch die Wiederholung der Verfahrensschritte die Möglichkeit, die Rückseite des Gewebes in einem anderen Farbton anzufärben und anschließend zu hydrophobieren, so daß man nach einem erneuten Trocknungsschritt und der nachfolgenden gemeinsamen Fixierung beider Färbungen bei Temperaturen zwischen 140 und 170°C eine auf Vorder- und Rückseite unterschiedlich gefärbte Warenbahn, die sehr gute Echtheits- und Hydrophobierungswerte aufweist, erhält.

Beispiel 4

Ein Baumwollschwergewebe wird auf dem Foulard mit einer Flotte (Flottenaufnahme 70%) geklotzt, wobei ein Liter der Flotte folgendermaßen hergestellt wurde:

30 g Hydrosol-Blau B (C.I. Solubilised Sulphur Blue 7, Colour-Index Nr. 53 441)

400 ml heißem Wasser gelöst. Nach dem Abkühlen auf 30°C werden

30 g der im Beispiel 2 genannten 60%igen wäßrigen Melaminharzlösung zugegeben. Hierauf werden

60 g der im Beispiel 2 beschriebenen Antimigrermittel und

20 g einer 33%igen wäßrigen Lösung von Diammoniumphosphat zugesetzt. Dann wird mit Wasser auf

1 l aufgefüllt.

Nach dem Foulardieren wird das Gewebe ohne Zwischentrocknung über ein Minimalauftraggerät geführt und mit der in Beispiel 2 beschriebenen Paraffinemulsion gleicher Konzentration beaufschlagt. Die Flottenaufnahme beträgt 28%. Anschließend wird bei 80°C getrocknet und 2 Minuten bei 170°C fixiert. Es resultiert eine blaue Färbung mit guten bis sehr guten Echtheitseigenschaften und ausgezeichneten Hydrophobierungswerten.

Beispiel 5

Ein Gewebe aus Polyester wird bei einer Flottenaufnahme von 60% auf einem Foulard mit folgender Flotte geklotzt:

30 g/l Samaron-Orange HB (C.I. Disperse Orange 13, Colour-Index Nr. 26 080)

30 g/l der in Beispiel 1 beschriebenen Binder-Mischpolymerisat-Dispersion aus Ethylacrylat und N-Methylolacrylamid,

15 g/l der in Beispiel 1 angegebenen wäßrigen Lösung von methylverethertem Hexamethylolmelamin und 10 g/l einer 33%igen wäßrigen Lösung von Aminopropanolhydrochlorid.

Ohne Zwischentrocknung wird mit Hilfe eines Minimalauftraggerätes eine 100 g/l zirkoniumhaltige Paraffinemulsion enthaltende Flotte mit einer zusätzlichen Flottenaufnahme von 25% aufgebracht. Nach dem Trocknen wird das Textilmaterial 1 Minute einer Temperatur von 210°C ausgesetzt. Man erhält eine orangebraune Färbung mit sehr guten Echtheiten und Hydrophobierungswerten.

Beispiel 6

Ein Baumwollschwergewebe wird im Rotations- oder Flachfilmdruckverfahren mit einer Druckpaste der folgenden Zusammensetzung bedruckt:

30 Gewichtsteile einer ca. 47%igen wäßrigen Präparation von C.I. Pigment Yellow 3 (Colour-Index Nr. 11 710)

150 Gewichtsteile der in Beispiel 2 beschriebenen Binderlösung

50 Gewichtsteile der in Beispiel 2 genannten wäßrigen Melaminharzlösung

130 Gewichtsteile einer Polyacrylsäure enthaltenden Copolymerisat-Dispersion

615 Gewichtsteile Wasser

25 Gewichtsteile 25%iges Ammoniak

Nach dem Drucken wird naß-in-naß ein nachgeschaltetes Minimalauftraggerät die in Beispiel 2 angegebene Hydrophobierungsflotte mit einer Flottenaufnahme von 45% aufgebracht.

Nach dem Trocknen wird während 2 Minuten bei 170°C fixiert. Es resultiert ein brillanter gelber Druck mit hervorragenden Licht- und Wetterechtheitswerten und sehr guter Hydrophobierung.

- Leerseite -

PUB-NO: DE003545577A1
DOCUMENT-IDENTIFIER: DE 3545577 A1
TITLE: Process for the preparation
of pigmented and
waterproofed fibre materials
and fabrics
PUBN-DATE: July 2, 1987

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
MAIER, HANS-PETER DR	DE
PFEIFFER, GERHARD DR	DE

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
HOECHST AG	DE

APPL-NO: DE03545577
APPL-DATE: December 21, 1985

PRIORITY-DATA: DE03545577A (December 21, 1985)

INT-CL (IPC): D06P005/02 , D06P001/52

EUR-CL (EPC): D06M013/02 , D06P001/44 ,
D06P001/52 , D06P003/54 ,
D06P005/02

US-CL-CURRENT: 8/495 , 8/552

ABSTRACT:

CHG DATE=19990617 STATUS=0> Dyeing or printing with pigments and subsequent waterproofing of textile fabric webs for tarpaulins, awnings etc. was hitherto carried out in separate steps with intermediate drying and fixing after pigment dyeing, because in the case of wet-on-wet application of the waterproofing using a padder the unfixed dyeing runs, the continuity of the pigment binder is impaired as a result of the forcing in of the waterproofing and the cationic adjustment of the waterproofing agents when mixed with the anionic pigment binders can make the padding liquor unutilisable. According to the invention, a wet-on-wet application can be carried out with elimination of the intermediate drying and fixing without the disadvantages mentioned if the waterproofing liquor is applied in metered form and to a great extent without adverse squeeze effects to the predyed or printed textile fabric web, and then dried and fixed by dry heat.